



(21) Aktenzeichen: P 35 38 732.7
(22) Anmeldetag: 31. 10. 85
(43) Offenlegungstag: 26. 6. 86

Behördeneigentum

Best Available Copy

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

20.12.84 CH 6058/84-6

(71) Anmelder:

BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie., Baden,
Aargau, CH

(74) Vertreter:

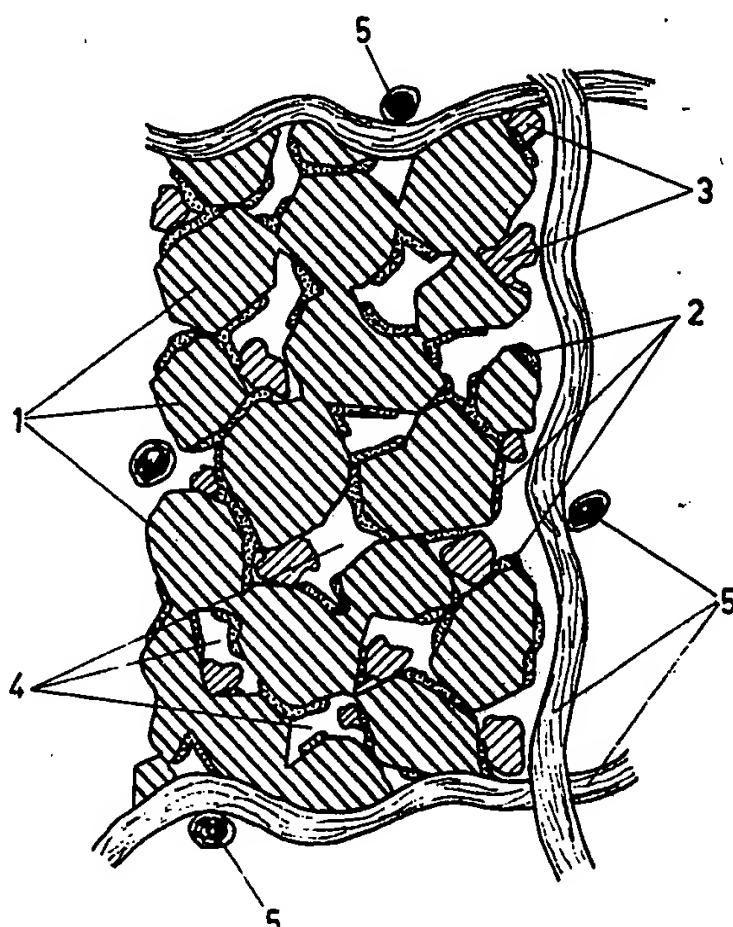
Lück, G., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 7891
Küssaberg

(72) Erfinder:

Carcer, Bruno, Aarau, CH; Devantay, Hubert, Dr.,
Neuenhof, CH; Müller, Klaus, Dr., Baden, CH;
Schellenberg, Claude, Birmenstorf, CH

(54) Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen H₂O₂- und H₂-Herstellung und Elektrode für eine elektrochemische Zelle

Eine gas- und flüssigkeitsdurchlässige Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere für die Herstellung von H₂O₂ oder H₂ besteht aus einem gesinterten porösen Verbundwerkstoff aus teilweise von einem Binder (2) umhüllten Partikeln aktiven Kohlenstoffs (1) mit eingelegten Partikeln eines hydrophoben Werkstoffs (3), welch letzterer die Poren (4) teilweise ausfüllt. Die Elektrode wird durch Aufschämmen von Pulvern des aktiven Kohlenstoffs (1), des Binders (2) und des hydrophilen Werkstoffs (3) in einem organischen Lösungsmittel, Anrühren einer streichfähigen Paste oder einer fließfähigen Suspension, Füllen einer Form, Austreiben des Lösungsmittels durch Strahlungswärme und Sintern der trockenen Masse hergestellt.



P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer porösen Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen Herstellung von H_2O_2 oder H_2 , dadurch gekennzeichnet, dass 70 bis 80 Gewichtsteile eines Pulvers aus aktivem Kohlenstoff (1) der Körnung 30 bis 300 μm mit 10 bis 20 Gewichtsteilen einer 4. bis 8 Gew.-%igen Lösung von Polyvinylidenfluorid in Dimethylformamid als Lösungsmittel und mindestens 5 Gewichtsteilen Polytetrafluoräthylenpulver der Körnung 10 bis 100 μm gemischt und zu einer streichfähigen Paste angerührt werden, dass die besagte Paste auf ein aus einer Aluminiumfolie bestehendes, auf ebener Unterlage liegender und durch einen Rahmen am Umfang abgedecktes Substrat aufgegeben und glattgestrichen wird anschliessend unter Vermeidung von Rissen mittels einer Infrarotlampe getrocknet wird, dass der auf diese Weise erzeugte flächige Körper samt Rahmen während 1/2 bis 4h auf einer Temperatur im Bereich von 180 und 400°C gehalten, gesintert und schliesslich auf Raumtemperatur abgekühlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sintervorgang unter Schutzgas durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sintervorgang unter einem Druck von 10^2 bis 10^4 Pa durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sintervorgang zwischen geheizten Platten unter einem Anpressdruck von 1 bis 10 MPa durchgeführt wird.

2
- 8 -

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Substrat vor dem Aufgeben der streichfähigen
Paste mit einem aus Graphitfasern oder aus einem Gra-
phitgewebe bestehendem Gerüst abgedeckt und die be-
sagte Paste in das Gerüst eingestrichen wird.

10 6. Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbeson-
dere zur elektrochemischen Herstellung von H_2O_2 oder
 H_2 , bestehend aus einem gas- und flüssigkeitsdurch-
lässigen porösen Verbundwerkstoff auf der Basis von
aktivem Kohlenstoff (1), dadurch gekennzeichnet, dass
ein der elektrischen Stromleitung dienendes Gerüst
aus Graphitfasern (5) und/oder einem Graphitgewebe
vorhanden ist, und dass die Grundmasse aus einem Sin-
terkörper aus zum Teil mit Polyvinylidenfluorid oder
15 Polyäthylen oder Polypropylen als Binder (2) umhüll-
ten Partikeln aus elektrochemisch-katalytisch aktivem
Kohlenstoff (1) besteht, wobei ein Teil des Volumens
der Poren (4) mit Partikeln aus einem hydrophoben
Werkstoff (3) zur Einstellung des Hydrophobiegrades
20 ausgefüllt ist.

7. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass der aktive Kohlenstoff (1) Glaskohlenstoff ist.

25 8. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass der hydrophobe Werkstoff (3) Polytetrafluoräthy-
len oder Graphitfluorid ist.

9. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass das Volumen der Poren (4) 10 bis 60 % beträgt.

3538732

3

- 9 -

121/84

10. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass die Grundmasse, ohne Porenvolumen gerechnet,
aus 70 bis 90 Gew.-% aktivem Kohlenstoff (1), 1 bis
10 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (2), Rest Polytetra-
5 fluoräthylen (3) besteht.

121/84

20.12.84

~~- ✓ -~~
Br/dh

Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen H₂O₂- und H₂-Herstellung und Elektrode für eine elektrochemische Zelle

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 1 und von einer Elektrode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere zur elektrochemischen H₂O₂-Erzeugung nach der Gattung des Oberbegriffs des Anspruchs 6.

Gas- und flüssigkeitsdurchlässige poröse Elektroden werden in zahlreichen Ausführungsformen in elektrochemischen Zellen (Elektrolyse, Brennstoffzellen, Synthese) eingesetzt. Dabei nimmt Kohlenstoff in verschiedenen Konfigurationen, meist mit Kunststoffen als Bindemittel eine hervorragende Stellung ein. Derartige Elektroden und ihre Herstellungsverfahren sind unter anderem bekannt aus:

15 1) Chia-tsun Liu, "Effects of physical structure on the performance of bifunctional air electrodes", in Porous Electrodes, Theory and Practice, Proceedings Vol. 84-8,

Electrochemical Society, Pennington NJ (1984), Seiten
191 - 208,

2) K.Kordesch, J. Gsellmann, S. Jahangir u. M. Schautz,
"The technology of PTFE-bonded carbon electrodes",
5 ebenda, Seiten 163 - 190,

3) S. Motoo, M. Watanabe u. N. Furuya, "Gas diffusion
electrode of high performance", in Journal of Elec-
troanalytical Chemistry, Band 160 (1984), Seiten
351 - 357,

10 4) S. Motoo u. N. Furuya, "Gas diffusion electrode for
hydrogen evolution", ebenda, Band 161 (1984), Seiten
189 - 191.

Elektroden, bzw. Stromkollektoren aus porösen Sinter-
massen auf der Basis von Kohlenstoff mit Metallgewebe-
15 armierungen, insbesondere für die Kathodenseite sind
ferner aus der DE-A-2 610 253 (System Metallgitterarmie-
rung/Metallfasern/Kohlenstoff/Kunststoffbinder aus Poly-
äthylen, Polytetrafluoräthylen, Polyvinylchlorid) und
aus der DE-A-2 905 168 (System Metallgitterarmierung/
20 Graphit/Polytetrafluoräthylen-Binder) bekannt.

Insbesondere für die Herstellung von H_2O_2 sind jedoch
mit Metallgeweben armierte Elektroden wegen ihrer Korro-
sionsanfälligkeit und chemischen Instabilität nicht ver-
wendbar. Ausserdem haben Verbundwerkstoffe mit Binder
25 aus z.B. Polytetrafluoräthylen in Anbetracht der hohen
Druckunterschiede in den Elektroden im allgemeinen un-
genügende Festigkeitseigenschaften. Auch sind die für
derartige Binder erforderliche Sintertemperaturen oft
zu hoch, um eine genügende Aktivität des Kohlenstoffs

in den fertigen Elektroden zu gewährleisten. Die bekannten Materialkombinationen sind entweder zu hydrophil oder zu hydrophob und erlauben praktisch keinen Freiheitsgrad zur Verwirklichung eines bestimmten Hydrophobiegrades.

Es herrscht daher ein grosses Bedürfnis nach neuen Materialien auf dem Gebiet der Elektroden für elektrochemische Zellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine poröse
10 Elektrode, vorzugsweise Kathode für eine elektrochemische Zelle, insbesondere für $H_2O_2^-$ oder H_2 -Gewinnung sowie ein Herstellungsverfahren anzugeben, die bei hoher Gas- und Flüssigkeitsdurchlässigkeit, hoher elektrochemisch-katalytischer Aktivität und elektrischer Leitfähigkeit
15 eine hohe mechanische Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit besitzt und je nach Verwendungszweck die Einstellung eines gezielten Hydrophobiegrades gewährleistet. Das Herstellungsverfahren soll einfach sein und unter Vermeidung hoher Temperaturen die Aktivität des zur Verwendung gelangenden Kohlenstoffs nicht beeinträchtigen.

Diese Aufgabe wird durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 und des Anspruchs 6 angegebenen Merkmale gelöst.

Das Grundprinzip der Erfindung besteht in einer Aufgabentrennung des für die Gerüstfestigkeit, Porosität und weiterer mechanischer Eigenschaften massgebenden Kunststoffbinders der Kohlenstoffpartikel und eines variablen, frei wählbaren Anteils eines hydrophoben Werkstoffes zur gezielten Einstellung des Hydrophobiegrades. Dadurch
25 wird dem Konstrukteur und Betriebsmann die grösstmögliche
30

Freiheit der Wahl von Struktur, Leitfähigkeit, Festigkeit, chemischer Stabilität und Durchlässigkeit in die Hand gegeben.

Die Erfindung wird anhand der durch eine Figur näher 5 erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt die Figur einen Ausschnitt eines Querschnitts durch eine poröse Elektrode. 1 ist der in Form eines mit einzelnen Pulverpartikeln aufgebauten Gerüstes vorliegende elektrochemisch-katalytisch aktive Kohlenstoff.

10 Die einzelnen Partikel aus Kohlenstoff 1 sind wenigstens teilweise von vorwiegend in der Form von Häuten und Filmen vorliegenden Schichten des Binders 2 umhüllt. Der dazwischenliegende Raum wird teilweise durch Partikel eines hydrophoben Werkstoffes 3 ausgefüllt, der zur Ein-
15 stellung des Hydrophobiegrades des gesamten Verbundwerk-
stoffes dient. 4 sind die für die Gas- und Flüssigkeits-
durchlässigkeit notwendigen Poren. 5 stellt die für die alternative Verstärkung (Bewehrung) vorgesehene Graphit-
faser, z.B. ein Graphitgewebe, dar.

20 Ausführungsbeispiel I:

Es wurde eine streichfähige Paste nach folgendem Verfahren hergestellt: Zunächst wurde eine Lösung von 8 Gew.-% Polyvinylidenfluorid (SKW Trostberg Vidar) in Dimethylformamid als Lösungsmittel hergestellt. 15 Ge-
25 wichtsteilen dieser Lösung wurden 75 Gewichtsteile Glaskohlenstoffpulver (Sigri Sigradur G) von $30 \mu\text{m}$ bis $300 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser und 10 Gewichtsteile Polytetrafluoräthylen-Pulver (du Pont Teflon 702 N) von $10 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ Partikeldurchmesser zugegeben. Das Ganze wurde durch-
30 gemischt und zu einer Paste verrührt, welche hierauf in eine mit Aluminiumfolie ausgelegte flache Form von quadratischer Grundfläche und ca. 1 mm Tiefe gegeben

wurde. Die glatt gestrichene Masse wurde nun mittels Infrarotstrahler vorsichtig getrocknet unter Vermeidung jeglicher Rissbildung. Dies wurde durch vergleichsweise langsamen Entzug der Feuchtigkeit erreicht. Der getrocknete Körper wurde nun samt Form auf eine Sintertemperatur von 250°C gebracht und auf dieser Temperatur während 2h gehalten. Hierauf wurde die fertige, als Sinterkörper vorliegende plattenförmige Elektrode von der Aluminiumfolie abgelöst. Falls dabei Schwierigkeiten auftreten, kann mit Natronlauge nachgeholfen werden.

Ausführungsbeispiel 2:

Eine giessbare, die festen Partikel in Suspension enthaltende Flüssigkeit wurde wie folgt hergestellt:

70 Gewichtsteile Glaskohlenstoffpulver (Sigri Sigradur G) der Körnung 30 µm bis 300 µm wurden mit 15 Gewichtsteilen Polyvinylidenfluorid-Pulver (SKW Trostberg Vidar) der Körnung 0,1 µm bis 1 µm und 15 Gewichtsteilen Polytetrafluoräthylen-Pulver (du Pont Teflon 702 N) der Körnung 10 µm bis 100 µm gemischt und mit der dreifachen Gewichtsmenge von Terpineol aufgeschlämmt. Die die festen Partikel in Suspension enthaltende Flüssigkeit wurde in einer mit Aluminiumfolie ausgekleidete und mit einem dünnen Gewebe aus Graphitfasern bedeckte rechteckige Form von 2 mm Tiefe gegossen und das Terpineol mittels Infrarotstrahler verdunstet. Der vorgetrocknete Körper wurde in gleicher Weise weiterbehandelt, wie in Beispiel 1 angegeben wurde.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele begrenzt. Als aktiver Kohlenstoff kann auch Graphit genommen werden. Der Gewichtsanteil des aktiven Kohlenstoffs gemäss Verfahren nach Beispiel 1 kann 70 bis 80

Teile betragen, wobei die Körnung in den Grenzen von 10 μm bis 500 μm schwanken kann. Als Binder für den aktiven Kohlenstoff kann neben Polyvinylidenfluorid auch Polyäthylen oder Polypropylen verwendet werden. Der Gewichtsanteil des Binders kann gemäss Verfahren nach Beispiel 1 10 bis 20 Teile einer 4 bis 8 Gew.-%igen Lösung in einem organischen Lösungsmittel betragen. Als hydrophober Werkstoff kann neben Polytetrafluoräthylen auch ein anderer Stoff, z.B. Graphitfluorid Verwendung finden.

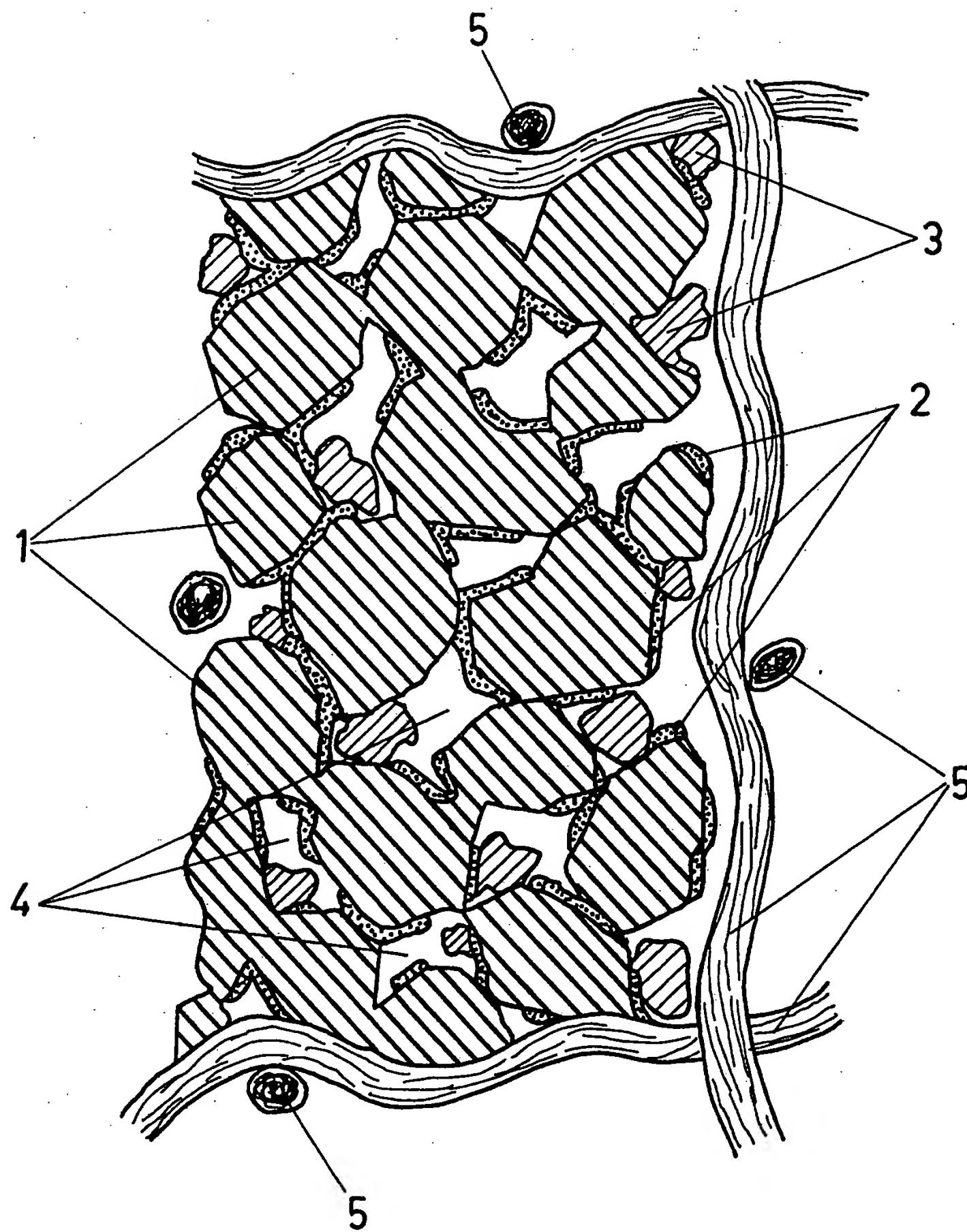
5 Die gemäss Verfahren nach Beispiel 1 zu verwendende Körnung dieses Stoffes kann vorteilhafterweise 10 bis 100 μm betragen, der Anteil mindestens 5 Gewichtsteile.

Der Sinterprozess kann bei einer Temperatur im Bereich von 180°C bis 400°C während 1/2h bis 4h mit oder ohne Verwendung von Schutzgas durchgeführt werden. Die dabei vorhandenen Drücke können in Abweichung von Atmosphärendruck 10^2 bis 10^4 Pa betragen. Der Sinterprozess kann vorzugsweise auch zwischen geheizten Platten unter einem Anpressdruck von 1 bis 10 MPa durchgeführt werden.

10 Der fertige Elektrodenkörper kann ein Porenvolumen von 10 bis 60 % aufweisen. Ferner kann die Grundmasse, ohne Porenvolumen gerechnet, aus 70 bis 90 Gew.-% aktivem Kohlenstoff, 1 bis 10 Gew-% Binder, vorzugsweise in Form von Polyvinylidenfluorid, Rest hydrophober Werkstoff, 15 vorzugsweise Polytetrafluoräthylen bestehen.

-10-

- Leerseite -



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.